UEBER

CUMOL-ORTHO-SULFONSÄURE

UND

ORTHO-CUMINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

JOSEF AUGUST SCHULTE IM HOFE

aus UEKENDORF (WESTFALEN).

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

UEBER

CUMOL-ORTHO-SULFONSÄURE

UND

ORTHO-CUMINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

JOSEF AUGUST SCHULTE IM HOFE

aus UEKENDORF (WESTFALEN).

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

SEINER THEUREN MUTTER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0042

Durch die Untersuchungen von Spica[1]) wurde constatirt, dass beim Sulfoniren des Isopropylbenzols ausser der zuerst von Gerhardt und Cahours,[2]) später von Rud. Fittig, C. Schaeffer und J. König[3]) näher untersuchten Cumolsulfonsäure, deren Bariumsalz in glänzenden Blättchen mit einem Molekyl Krystallwasser krystallisirt, noch eine zweite Säure gebildet wird, deren Bariumsalz sich durch leichtere Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Die Bildung dieser zweiten Säure wurde jedoch von Richard Meyer[4]) beim Sulfoniren von 7 gr., später von 30 gr. Cumol nicht beobachtet.

Von Claus und Tonn[5]) wurde nun endgültig nachgewiesen, dass beim Sulfoniren des Cumols in der That zwei Säuren gebildet werden, und zwar beim Sulfoniren in der Kälte vorzüglich die schon früher bekannte Cumol-α-Sulfonsäure, während beim Sulfoniren in der Wasserbadtemperatur in grösserer Menge die Cumol-β-Sulfonsäure entsteht.

---

[1]) Berl. Ber. XII. 2397.
[2]) Ann. d. Chem. 38. 92.
[3]) Ann. d. Chem. 149. 329.
[4]) Ann. d. Chem. 219. 299.
[5]) Berl. Ber. XVIII. 1239.

Ferner wurde von Claus und Tonn[1]) gezeigt, dass die Cumol-β-Sulfonsäure auch in grösserer Menge gebildet wird, wenn das kalt bereitete Sulfonirungsgemisch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt.

Ueber die Stellung der Sulfongruppe zur Isopropylgruppe in der β-Sulfonsäure sind die Ansichten bis jetzt noch getheilt, und hatte Herr Prof. Claus die Güte die Untersuchungen hierüber mir zu übertragen.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1239.

Während früher unter dem Namen Cumol ein Produkt in den Handel kam, welches zwischen 150° und 160° C. siedete und ziemlich reich an Isopropylbenzol war, enthält das in neuerer Zeit in den Handel gebrachte Cumol bei einem Siedepunkt von 150° bis 170° C. nur geringe Mengen reinen Isopropylbenzols. Durch wiederholte fractionirte Destillation gewann ich aus 4 Kilogr. dieses käuflichen Cumols circa 80 gr. einer Flüssigkeit, die zwischen 150° und 153° C. überging.

Weil nun einerseits die Ausbeute eine zu geringe war, um Cumol auf diesem Wege zu gewinnen, ich aber anderseits auch ein Cumol haben wollte, von dem ich sicher war, dass es nur aus Isopropylbenzol besteht, so stellte ich Versuche an, auf synthetischem Wege Cumol zu gewinnen.

Allerdings hat man schon seit längerer Zeit Cumol künstlich dargestellt. So wurde es zuerst im Jahre 1840 von Gerhardt und Cahours[1]) durch trockene Destillation eines Gemisches von Cuminsäure mit Aetzbaryt erhalten, und auch später wurde es vielfach nach diesem Verfahren dargestellt: Zur Gewinnung grösserer Mengen Cumols lässt sich jedoch diese Darstellungsweise wegen des hohen Preises der Cuminsäure nicht wohl anwenden.

Synthetisch wurde das Cumol zuerst von Gustavson[2]) dargestellt, indem er Aluminiumbromid auf eine Mischung von Benzol und Isopropylbromid einwirken liess. Eben-

[1]) Ann. d. Chem. 38. 90.

[2]) Berl. Ber. XI. 1252.

daselbst zeigte Gustavson, dass bei Anwendung von normalen Propylbromid dasselbe Isopropylbenzol entsteht. So erhielt er aus 60 gr. Propylbromid und 80 gr. Benzol 20 gr. Isopropylbromid. Da aber auch das Aluminiumbromid sehr hoch im Preise, so sah ich auch von dieser Darstellungsweise ab.

Nach der Fittig'schen Methode kann das Cumol nicht dargestellt werden, da, wie Fittig, Schaeffer und König gezeigt haben,[1]) bei Einwirkung von Natrium sich die Isopropylgruppe in die Normalpropylgruppe umlagert.

Auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzalchlorid wird kein Cumol erhalten.[2])

Bei den Versuchen zur Darstellung des Cumols liess ich zunächst auf Benzol und Isopropylalkohol Phosphorpentoxyd und dann auf Benzol und Isopropylbromid wasserfreies Aluminiumchlorid einwirken.

Versuche zur Darstellung des Cumols durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Isopropylalkohol und Benzol.

Schon früher war die Beobachtung gemacht worden, dass durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Gemische von Alkoholen und Benzol, sowie dessen Homologe höhere Substitutionsprodukte des Benzols gebildet wurden. So stellte A. Bayer[3]) durch Zusammenbringen von Allylalkohol und Eisessig mit Benzol und dessen Homologen durch Zusatz von Schwefelsäure hochsiedende Kohlenwasserstoffe dar. Auch durch Zusammen-

---

[1]) Ann. d. Chem. 149. 329.

[2]) Ann. d. Chem. 145. 107.

[3]) Berl. Ber. VI. 224.

bringen von Aethyl- und Methyl-Alkohol mit Benzol und Schwefelsäure wurden von denselben ähnliche hochsiedende Verbindungen erhalten. Hierbei wurde jedoch immer mehr als ein Wasserstoff des Benzolkerns durch einen Alkylrest ersetzt. Da es mir jedoch daran lag, in den Benzolkern *nur eine* Isopropylgruppe einzuführen, so wandte ich als wasserentziehendes Mittel Phosphorsäureanhydrid an.

Versuch I.

20 gr. Isopropylalkohol und 30 gr. Benzol wurden in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gegeben, und zu dieser Mischung allmälig 60 gr. Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt. Nach jedesmaligem Zusatz von Phosphorpentoxyd fand ein starkes Aufschäumen unter gleichzeitigem Erwärmen der Flüssigkeit statt. Es bildete sich ein Gas, welches durch die Kühlvorrichtung nicht condensirt wurde. Nachdem die Reaction beendet, wurde zu der Mischung Wasser gegeben und im Scheidetrichter das ölige Produkt von der in Wasser gelösten Phosphorsäure getrennt. Ersteres wurde über Calciumchlorid getrocknet und aus dem Wasserbade destillirt. Es ging vollständig zwischen 80 und 85° C über, war also unverändertes Benzol.

Cumol hatte sich nicht gebildet.

Versuch II.

Es wurden wiederum 20 gr. Isopropylalkohol und 30 gr. Benzol in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gegeben. Der Rückflusskühler wurde mit einem U-förmigen Rohre, in welchem sich Wasser mit überschüssigem Brom befand, verbunden. Der Kolben wurde durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt und das Phosphorpentoxyd in so kleinen Portionen zugefügt, dass kein Erwärmen stattfinden konnte. Nachdem alles Phosphorsäureanhydrid zugegeben war, wurde

der Kolben aus der Kältemischung genommen und allmälig erwärmt.

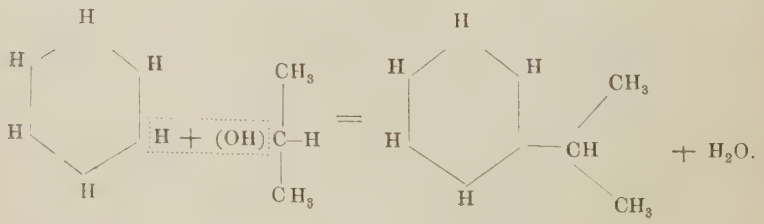
Hierbei fand wiederum eine Entwickelung von Gas statt, welches von dem bromhaltigen Wasser unter Bildung einer ölartigen Flüssigkeit absorbirt wurde. Diese wurde zur Entfernung des Broms mit einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, dann mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Flüssigkeit siedete bei 141—142° C. und war also Propylenbromid.

Der Rückstand im Kolben wurde wie bei I. behandelt und als Phosphorsäure und unverändertes Benzol erkannt.

Versuch III.

Es wurde genau wie beim zweiten Versuche verfahren, nur wurden anstatt 30 gr. 150 gr. Benzol angewendet. Auch bei diesem Versuche wurde nur ein flüchtiges Gas gebildet, und blieb im Kolben unverändertes Benzol zurück.

Bei obigen Versuchen ging ich von der Ansicht aus, dass Phosphorsäureanhydrid in der Weise auf Isopropylalkohol und Benzol einwirken könne, dass es je einem Molekül Isopropylalkohol und Benzol ein Molekül Wasser entziehen und so den Isopropylrest mit dem Benzolrest zu Isopropylbenzol verbinden würde, nach der Gleichung:



Es fand jedoch die Wasserentziehung in der Weise statt, dass in einem Molekül Isopropylalkohol sich die Hydroxylgruppe mit einem primär gebundenen Wasserstoff zu Wasser vereinigte und dass so der Isopropylalkohol in Propylen übergeführt wurde. Das Propylen addirte in der bromhaltigen Vorlage zwei Atome Brom und bildete Propylenbromid.

Es ist also auf diesem Wege nicht möglich, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Isopropylalkohol und Benzol Isopropylbenzol darzustellen.

Versuche zur Darstellung des Cumols durch Einwirkung von wasserfreien Aluminiumchlorid auf Isopropylbromid und Benzol.

Versuch I.

20 gr. Isopropylbromid und 20 gr. Benzol wurden in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und 30 gr. Aluminiumchlorid hinzugegeben. Es fand alsbald eine stürmische Entwickelung von Chlorwasserstoff resp. Bromwasserstoff statt. Nachdem die Gasentwickelung nachgelassen, wurde auf dem Wasserbade erwärmt und, nachdem auch hier keine Dämpfe mehr entwichen, die Reaction als beendet angesehen.

Es hatte sich eine braune, theerige Masse gebildet: Zu derselben wurde Wasser gegeben und mit gespannten Dämpfen destillirt. Hierbei ging eine geringe Menge eines ölartigen Produktes über, von welchem nach dem Trocknen über Chlorcalcium nur ein ganz kleiner Theil bei 152° C.

siedete. Es hatte sich demnach bei diesem Versuche Cumol, wenn auch nur in unbeträchtlicher Menge, gebildet.

Versuch II.

Es wurden wiederum, wie beim vorigen Versuche, 20 gr. Isopropylbromid und 20 gr. Benzol genommen, dieselben jedoch mit so viel Schwefelkohlenstoff verdünnt, dass die 30 gr. Aluminiumchlorid von der Flüssigkeit bedeckt wurden. Nachdem die Reaction beendet, wurde die Flüssigkeit vom Aluminiumchlorid abgegossen, der Kolben mit Schwefelkohlenstoff nachgespült und wie bei I. mit gespannten Dämpfen destillirt.

Auch diesmal war die Ausbeute an Cumol sehr gering.

Versuch III.

20 gr. Benzol und 20 gr. Aluminiumchlorid wurden mit 100 gr. Schwefelkohlenstoff gemischt und Aluminiumchlorid in kleinen Portionen so lange zugegeben, als noch eine Entwickelung von Chlorwasserstoff resp. Bromwasserstoff stattfand, und weiter wie bei II. verfahren.

Die Ausbeute betrug circa 10 %.

Versuch IV.

An Stelle von Aluminiumchlorid wurde Aluminiumbromid genommen, und dieses in der Weise dargestellt, dass zu 3 gr. unter Schwefelkohlenstoff vertheiltem grobkörnigem Aluminium Brom im Ueberschuss zugegeben wurde. Nachdem das Aluminium vollständig in Aluminiumbromid umgewandelt war, wurde das überschüssige Brom durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Dann wurde eine Mischung von 20 gr. Isopropylbromid, 20 gr. Benzol und 100 gr. Schwefelkohlenstoff hinzugegeben und wie bei II. verfahren.

Die Ausbeute war nicht grösser als wie beim vorigen Versuche.

Versuch V.

Bei diesem Versuche wurde an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Benzol genommen und wie bei III. 20 gr. Aluminiumchlorid allmälig zugegeben. Die Ausbeute betrug 30 %.

Bei einem sechsten Versuche wurden statt 100 gr. 200 gr. Benzol genommen. Dann wurde nicht, wie bei den früheren Versuchen, mit gespannten Dämpfen destillirt, sondern zunächst die grösste Menge des Benzols aus dem Wasserbade destillirt. Der Rückstand wurde vom Aluminiumchlorid abgegossen und mit einer geringen Menge conc. Schwefelsäure geschüttelt. Hierbei setzten sich die theerigen Produkte an den Wandungen des Gefässes ab und es resultirte eine nur noch schwach gefärbte Flüssigkeit. Diese wurde mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt.

Die Ausbeute betrug 50 %.

Nach diesem letzten Verfahren stellte ich mir das erforderliche Cumol dar.

Bei einem späteren Versuche nahm ich anstatt Isopropylbromid Normalpropylbromid, und auch hierbei erhielt ich ebendieselbe Ausbeute an Cumol.

Darstellung des Cumols.

100 gr. Isopropylbromid und 1000 gr. Benzol werden in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gegeben. Zur Fernhaltung der atmosphärischen Feuchtigkeit wird dem Rückflusskühler ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt. Dann werden in den Kolben allmälig 100 gr. Aluminiumchlorid in drei Portionen eingetragen, und zwar in der Weise, dass

die zweite und dritte Portion erst dann hinzugegeben wird, wenn keine oder nur noch eine geringe Gasentwickelung stattfindet. Es ist hierbei darauf zu achten, dass jedwede Feuchtigkeit ferngehalten wird, da sonst die Ausbeute eine geringere wird. Während der ganzen Reaction, welche zwei bis drei Tage währt, wird die Flüssigkeit bis zum schwachen Sieden erhitzt. Hat nach Zugabe von 100 gr. Aluminiumchlorid die Gasentwickelung nachgelassen, so wird aus dem Dampfbade der grösste Theil des Benzols abdestillirt. Der Rückstand wird vom Aluminiumchlorid abgegossen, durch Schütteln mit Schwefelsäure von den theerigen Produkten, durch Schütteln mit stark verdünnter Natriumcarbonatlösung von der Schwefelsäure, sowie von der Chlor- und Bromwasserstoffsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Die Ausbeute an Cumol betrug durchschnittlich 65 %.

Das so dargestellte Isopropylbenzol siedet bei 152° bis 153° C. und hat das spec. Gew. 0,870 bei 15° C.

Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt.

0,3278 gr. der Substanz ergaben:

1,079 gr. CO_2 = 0,2942 gr. C = 89,75 % C.

0,3005 gr. H_2O = 0,0334 gr. H = 10,19 % H.

Berechnet für die Formel. C_9H_{12}:	Gefunden:
C = 90,0 %	C = 89,75 %.
H = 10,0 %	H = 10,19 %

Darstellung der Cumolsulfonsäuren und Trennung derselben in Form ihrer Bariumsalze.

Nach der Vorschrift von Claus und Tonn[1]) wurden 150 gr. des nach obiger Vorschrift gewonnenen Cumols mit 375 gr. Schwefelsäurehydrat unter häufigem Umschütteln vier Tage der Wasserbadtemperatur ausgesetzt. In dieser Zeit war das Cumol vollständig in Sulfonsäure umgewandelt, und nahm die Mischung hierbei eine rothbraune Farbe an.

Das durch fractionirte Destillation aus dem käuflichen Cumol gewonnene Produkt wurde bei gleichem Verfahren viel dunkler gefärbt

Das Gemisch der gebildeten Sulfonsäuren mit der noch überschüssigen Schwefelsäure wurde in einem dünnen Strahle zu viel kaltem Wasser gegossen und die Lösung mit Bariumcarbonat neutralisirt. Hierauf wurde die Barytsalzlösung von dem schwefelsauren Barium und dem überschüssigen Bariumcarbonat abfiltrirt und der Rückstand einigemal mit heissem Wasser ausgezogen.

Das Filtrat, welches die beiden Bariumsalze der Cumolsulfonsäuren in Lösung enthielt, hatte eine hellgelbe Farbe. Durch Eindampfen dieser Lösung, durch fractionirte Krystallisation, Wiederaufnahme der Fractionsprodukte mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren wurden die Salze der beiden Sulfonsäuren getrennt. Durch das so sehr verschiedene Aussehen dieser beiden Salze kann man leicht erkennen, ob die einzelnen Fractionen rein sind, oder aus Mischungen von beiden bestehen. Während nämlich das schwerlösliche Salz leicht in schönen,

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1239.

perlmutterglänzenden, dünnen Blättchen krystallisirt, besteht das leichtlösliche Bariumsalz aus nicht glänzenden, undeutlich krystallinischen Warzen.

Die Salze wurden gleich bei der ersten Krystallisation vollständig farblos erhalten; — dies war bei den aus dem käuflichen Cumol auf gleiche Weise dargestellten Salzen nicht der Fall.

Von den so erhaltenen cumolsulfonsauren Bariumsalzen bestanden circa 80 % aus dem leicht löslichen Salz. Dasselbe krystallisirt mit $3^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,567 gr. des Salzes verloren beim Erhitzen auf 115° C. 0,058 gr. an Gewicht = 10,23 % H_2O.

Nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7 \\ SO_3 \end{cases} \\ C_6H_4 \begin{cases} SO_3 \\ C_3H_7 \end{cases} \end{matrix}\right\rangle Ba + 3^1/_2\ H_2O$$

berechnet sich der Wassergehalt zu 10,53 %.

Gefunden:	Berechnet:
10,23 % H_2O.	10,53 % H_2O.

Analyse:

0,367 gr. wasserfreies Bariumsalz gaben:
0,163 gr. Bariumsulfat = 0,0958 gr. Ba = 25,49 % Ba.

Für das wasserfreie Salz berechnet sich der Bariumgehalt zu 25,61 %.

Was die Stellungsfrage anbetrifft, so kommt der schon länger und genauer bekannten sog. α-Sulfonsäure die Parastellung zu. Der Beweis hierfür wurde in folgender Weise geliefert.

Nach dem weiter unten für die Darstellung der Orthocuminsäure ausführlich beschriebenen Verfahren wurde cumol-α-sulfonsaures Barium mit der dreifachen Menge ameisensaurem Natrium in einem eisernen Tiegel im Zinnbade geschmolzen, die Schmelze in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure im Ueberschuss und dann mit Alkohol versetzt.

Aus der alkoholischen Lösung, welche ausser der gebildeten Isopropylbenzoësäure noch Kaliumsulfat und freie Ameisensäure enthält, wird die Isopropylbenzoësäure nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Ausschütteln des Rückstandes mit Aether erhalten. Die so erhaltene Säure wurde in das Ammoniumsalz übergeführt, dieses in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und dann mit Schwefelsäure die Isopropylbenzoësäure wieder ausgefällt. Letztere wurde sodann auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther wird sie in glänzenden Krystallen erhalten, welche bei 115° C. (uncorr.) schmelzen.

Dieser Schmelzpunkt kommt aber der Cuminsäure zu. Da nun in dieser Säure die Carboxylgruppe unzweifelhaft zur Isopropylgruppe in der Parastellung steht, so ist durch diesen Versuch der Beweis geliefert, dass auch

in der Cumol-α-Sulfonsäure die Sulfongruppe zur Isopropylgruppe in der Parastellung steht.

Zum Nachweis der Stellung der Sulfongruppe in der Cumol-β-Sulfonsäure wiederholte ich zunächst die von Claus und Tonn[1]) unternommenen Versuche zur Darstellung des Cyanids. Da ich aber ebenfalls zu geringe Ausbeuten erhielt, so versuchte ich durch Schmelzen des cumol-β-sulfonsauren Kaliums, später des Bariumsalzes mit ameisensaurem Natrium, die Sulfongruppe durch die Carboxylgruppe zu ersetzen, um so zu einer Isopropylbenzoësäure zu kommen.

Wie weiter unten gezeigt wird, wurde indess auf anderem Wege der Nachweis geliefert, dass in der β-Sulfonsäure die Beziehung zwischen dem Isopropylrest und der Sulfongruppe der Orthostellung entspricht.

[1]) Tonn, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1884.

Darstellung der o-Isopropylbenzoësäure (Orthocuminsäure) durch Schmelzen des cumol-β-sulfonsauren Kaliums (Bariums) mit ameisensaurem Natrium.

Die Schmelzversuche wurden in der verschiedensten Weise unternommen, aber überall nur eine geringe Ausbeute erzielt. Zunächst mischte ich 10 gr. cumol-β-sulfonsaures Kalium mit 10 gr. ameisensaurem Natrium in einem Porzellantiegel und hielt die Mischung $1^1/_2$ Stunden unter beständigem Umrühren im Schmelzen. Es entwickelten sich hierbei Gase von unangenehmen Geruch. Die Schmelze, welche eine dunkelbraune Farbe angenommen hatte, löste ich in Wasser, filtrirte und versetzte dieselbe mit überschüssiger Salzsäure. Es entwich zunächst Schwefelwasserstoff und Kohlensäure: Dann entstand in sehr geringer Menge ein gelb gefärbter Niederschlag. Es hatte also ein Umtausch der Sulfongruppe gegen eine Carboxylgruppe stattgefunden. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, und so musste ich versuchen, die Schmelze unter anderen Bedingungen vorzunehmen.

Da bei diesem Versuche der grösste Theil des ameisensauren Natriums in kohlensaures Natrium umgewandelt war, und gleichzeitig eine Reduction der Sulfongruppe stattgefunden hatte, so versuchte ich die Schmelze bei niedererer Temperatur auszuführen. Zu diesem Zwecke wurde ein Gemisch von 10 gr. cumolsulfonsaurem Kalium

und 10 gr. ameisensaurem Natrium in einen Glaskolben gegeben und im Luftbad, welches noch mit Asbest ausgefüllt war, 10 Stunden auf 250° C. erhitzt. Dann behandelte ich die Schmelze wie oben: Es hatte sich jedoch keine Isopropylbenzoësäure gebildet.

Bei einem dritten Versuche mischte ich 5 gr. cumol-γ-sulfonsaures Kalium mit 10 gr. ameisensaurem Natrium, schmolz die Mischung in eine Glasröhre ein und erhitzte 10 Stunden auf 300° C. In der Röhre war ein starker Druck entstanden und die Schmelze hatte eine grüne Farbe angenommen. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser entwich auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Von der gewünschten Säure hatte sich nur eine sehr geringe Menge gebildet.

Jetzt erhitzte ich wieder, wie beim ersten Versuche, im offenen Tiegel im Luftbad, und setzte, da die grösste Menge des ameisensauren Natriums in kohlensaures Natrium umgewandelt wird, von Zeit zu Zeit wieder ameisensaures Natrium zu, so dass schliesslich die dreifache Menge ameisensaures Natrium gebraucht war. Die Masse hielt ich vier Stunden unter beständigem Umrühren im Schmelzen. Wurde das Rühren unterlassen, so setzte sich leicht ein Theil der Substanz am Boden des Tiegels fest und verkohlte. Nach vier Stunden wurde die Masse ziemlich schnell zähflüssig und schliesslich fest.

Bei diesem Versuche hatten sich ungefähr 5 % Säure gebildet, immerhin noch eine zu geringe Menge, um bei einer solchen Ausbeute Untersuchungen damit anzustellen.

Nach obigen Versuchen scheint die Bildung der Säure erst bei höherer Temperatur vor sich zu gehen. Da man aber im Luftbade die Temperatur nicht so genau reguliren kann, so kommt es sehr leicht vor, dass eine Verkohlung der Substanz eintritt. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, versuchte ich, statt im Luftbade im Zinnbade die Schmelze vorzunehmen, um hierdurch auch eine höhere Temperatur genauer reguliren zu können.

Zunächst nahm ich, wie beim vorigen Versuche, 10 gr. cumol-β-sulfonsaures Kalium, mischte diese mit dem halben Gewicht ameisensaurem Natrium und erhitzte in einem eisernen Tiegel im Zinnbade auf 300° C. unter allmäligem Zusatz von ameisensaurem Natrium zwei Tage hindurch. Da auch nach dieser Zeit die Masse noch nicht fest wurde, so beendete ich die Schmelze. Die Ausbeute an Isopropylbenzoësäure war geringer als wie beim vorigen Versuche. Zugleich aber bestätigte derselbe, dass eine höhere Temperatur angewendet werden muss.

Bei dem folgenden Versuche nahm ich anstatt des Kaliumsalzes 20 gr. cumol-β-sulfonsaures Barium, um hierdurch zu bewirken, dass die Masse erst bei höherer Temperatur zu schmelzen beginne. Dann setzte ich wieder, unter beständigem Umrühren, allmälig ameisensaures Natrium bis zum dreifachen Gewichte des angewandten Bariumsalzes zu. Als nach drei Stunden die Masse fest zu werden begann, liess ich erkalten. Die Schmelze löste ich nicht, wie bei den vorigen Versuchen, in viel Wasser, sondern kochte dieselbe mit möglichst wenig Wasser auf, übersättigte mit Schwefelsäure, fügte circa 500 gr. Alkohol hinzu und stellte einen Tag bei Seite. Hierbei schied sich der grösste Theil der schwefelsauren Salze ab. Dann filtrirte ich den die Isopropylbenzoësäure, sowie die überschüssige Schwefelsäure und Ameisensäure enthaltenden Alkohol ab, gewann letzteren durch Destillation wieder und schüttelte den Alkoholrückstand mit Aether aus. Nachdem auch der Aether durch Destillation wieder gewonnen war, wurde der Aetherrückstand einige Zeit der Wasserbadtemperatur ausgesetzt, um die ebenfalls vom Aether aufgenommene Ameisensäure zu vertreiben.

Es ist allerdings umständlich, auf diesem Wege die Isopropylbenzoësäure aus der Schmelze zu isoliren: Da jedoch zur Lösung der Schmelze ziemlich viel Wasser gehört, dann auch noch immer nach dem Ansäuern freie

Ameisensäure zugegen ist, diese aber lösend auf die Isopropylbenzoësäure wirkt, so hat dieses Verfahren den Vorzug, dass keine Säure verloren geht.

Die so gewonnene Säure, welche durch Verunreinigungen gelb bis braun gefärbt ist, führte ich in das Ammoniumsalz über und entfärbte mit Thierkohle. Aus der concentrirten Ammoniumsalzlösung fällte ich die Säure wieder mit Salzsäure aus, sammelte sie auf einem Filter und reinigte sie durch Nachspülen mit Wasser vom Chlorammonium sowie von der überschüssigen Salzsäure. Beim Verdunsten der wässerig-weingeistigen Lösung schied sie sich in undeutlichen Krystallen ab.

Nach diesem Verfahren wurde die Säure dargestellt. Die Ausbeute war jedoch nicht constant. Unter scheinbar denselben Bedingungen wurden bald 2, bald bis 10% Isopropylbenzoësäure erhalten, doch habe ich Gründe hierfür nicht auffinden können.

Orthocuminsäure.

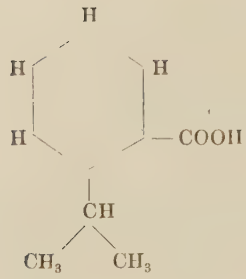
Die aus dem cumol-o-sulfonsauren Barium durch Schmelzen mit ameisensaurem Natrium dargestellte Ortho-isopropylbenzoësäure ist eine Isomere der schon längst bekannten Paracuminsäure und wird also wohl am einfachsten als „Orthocuminsäure" zu bezeichnen sein. Sie ist, wie die Paracuminsäure, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, aber, wie auch diese, mit den Wasserdämpfen flüchtig. Sie unterscheidet sich jedoch von der Paracuminsäure durch ihren hohen Schmelzpunkt (über 300° C.). Sie ist ferner im Gegensatz zur Paracuminsäure, welche leicht in glänzenden, prismatischen Tafeln krystallisirt, nur undeutlich krystallinisch zu erhalten, ist jedoch, wie diese, unzersetzt sublimirbar.

Ausser diesen beiden Cuminsäuren giebt es noch eine α- und eine β-Oxycuminsäure. In der ersteren, welche von Jacobson[1]) durch längeres Schmelzen von α-isocymolsulfonsaurem Natrium mit Aetzkali dargestellt wurde, steht die Carboxylgruppe in der Orthostellung. Sie bildet kleine flache Prismen oder grosse Blätter und schmilzt bei 88° C.

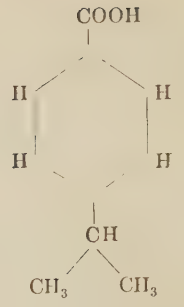
Die β-Oxycuminsäure wurde von ebendemselben durch Schmelzen von β-isocymolsulfonsaurem Natrium mit Aetzkali dargestellt. Sie unterscheidet sich von der ersteren durch ihren Schmelzpunkt (166 — 170° C.) und dadurch, dass sie mit den Wasserdämpfen schwerer flüchtig ist.

Diesen vier Säuren kommen folgende Strukturformeln zu:

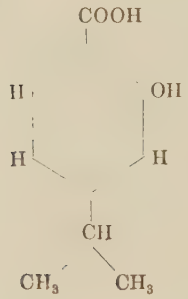
[1]) Berl. Ber. XII. 432.



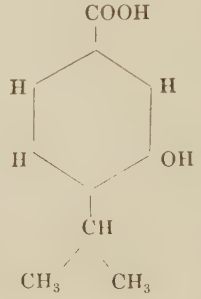
Orthocuminsäure.



Paracuminsäure.



α-Oxycuminsäure.



β-Oxycuminsäure.

Verbrennung der Orthocuminsäure.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt.

0,375 gr. der Säure gaben:

0,7355 gr. CO_2 = 0,2006 gr. C = 72,94 % C.

0,1855 gr. H_2O = 0,0206 gr. H = 7,49 % H.

Für die Formel: $C_{10}H_{12}O_2$

berechnet sich:	Gefunden:
C = 73,17 %	72,94 %
H = 7,32 %	7,49 %.

Orthocuminsaures Kalium:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COOK.\end{cases}$$

Es wird erhalten durch Neutralisation der Orthocuminsäure mit Kaliumcarbonat. Es bildet ein hygroskopisches Pulver und ist in Wasser und Weingeist so leicht löslich, dass es nur durch Eindampfen dieser Lösungen bis zur Trockene erhalten werden kann. Der Krystallwassergehalt konnte somit nicht bestimmt werden.

Das orthocuminsaure Natrium und Ammonium verhalten sich wie das Kaliumsalz.

Orthocuminsaures Barium:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COO\end{cases}\\C_6H_4\begin{cases}COO\\C_3H_7\end{cases}\end{matrix}\right\rangle Ba + 2\,H_2O,$$

wird durch Neutralisation der Orthocuminsäure mit Bariumcarbonat erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und bildet warzenförmige Krystalle, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Krystallwasserbestimmung.

0,432 gr. Substanz verloren bei 115° C. 0,0298 gr H_2O = 6,9%.

Nach obiger Formel berechnet sich der Gehalt zu 7,21% H_2O.

Analyse:

0,397 gr. des bei 115° C. getrockneten Bariumsalzes gaben:

0,1985 gr. $BaSO_4$ = 0,1167 gr. Ba = 29,4% Ba.

Es berechnen sich für das wasserfreie Salz 29,59% Ba.

Berechnet:	Gefunden:
29,59% Ba.	29,4% Ba.

Orthocuminsaures Calcium:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COO\end{cases} > Ca + 2H_2O,$$
$$C_6H_4\begin{cases}COO\\C_3H_7\end{cases}.$$

wird erhalten durch Neutralisation der Orthocuminsäure mit Calciumcarbonat. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in nadelförmigen Krystallen mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,467 gr. Calciumsalz verloren bei 115° C. 0,040 gr. Wasser = 8,56% H_2O.

Nach obiger Formel berechnet sich der Procentgehalt zu 8,95% H_2O.

Analyse:

0,345 gr. Substanz gaben nach dem Trocknen bei 115° C.:

0,126 gr. $CaSO_4$ = 0,037 gr. Ca = 10,72% Ca.

Berechnet:	Gefunden:
10,93% Ca.	10,72% Ca.

Orthocuminsaures Magnesium:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COO\end{cases}$$
$$C_6H_4\begin{cases}COO\\C_3H_7\end{cases}> Mg + 6\,H_2O,$$

wird durch Neutralisation der Orthocuminsäure mit Magnesiumcarbonat erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in warzenförmigen Krystallen mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,3485 gr. Magnesiumsalz verloren bei 115° C. 0,080 gr. H_2O = 22,90 % H_2O.

Nach obiger Formel berechnet sich der Krystallwassergehalt zu 23,58 %.

Orthocuminsaures Kupfer:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COO\end{cases}$$
$$C_6H_4\begin{cases}COO\\C_3H_7\end{cases}> Cn + 2^1/_2\,H_2O.$$

Es ist in Wasser sehr schwer löslich und fällt als amorphes, blaugrünes Pulver aus beim Versetzen des orthocuminsauren Ammoniums mit schwefelsaurer Kupferlösung.

Beim Eindampfen der heiss gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in Form dünner Häutchen an der Oberfläche ab und bildet dann ein blaues, amorph aussehendes Pulver. Es enthält, so dargestellt, $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,370 gr. Salz verloren bei 115° C. 0,04 gr. H_2O = 10,81 % H_2O der angewandten Substanz.

Nach obiger Formel berechnet sich der Krystallwassergehalt zu 10,34 %.

Orthocuminsaures Blei:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7 \\ COO \end{cases} \\ C_6H_4 \begin{cases} COO \\ C_3H_7 \end{cases} \end{matrix}\right\} > Pb + 1\,H_2O,$$

wird analog dem Kupfersalz durch Fällen der orthocuminsauren Ammoniumlösung mit einer Lösung von essigsaurem Blei dargestellt. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und scheidet sich, wie das Kupfersalz, beim Eindampfen der heiss gesättigten Lösung in Form dünner Häutchen ab: Es enthält ein Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,537 gr. Bleisalz verloren bei 115° C. 0,0185 gr. H_2O = 3,44 % H_2O der angewandten Substanz.

Nach obiger Formel berechnet sich der Krystallwassergehalt zu 3,26 %.

Orthocuminsaures Silber:

$$C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7 \\ COOAg, \end{cases}$$

wird durch Fällen der Ammoniumsalzlösung mit einer Lösung von Silbernitrat dargestellt. Es fällt als weisses,

amorphes, in Wasser unlösliches Pulver aus, welches sich an der Luft sehr schnell dunkel färbt.

Analyse:

Das Silber wurde als Chlorsilber bestimmt.

0,2455 gr. des Salzes gaben 0,1295 gr. Chlorsilber = 0,0974 gr. Ag = 39,67 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag =	39,85 %	39,67 %.

Chlorid der Orthocuminsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7 \\ COCl. \end{cases}$$

Zur Darstellung dieses Cuminylchlorids werden gleiche Theile vom Wasser befreites orthocuminsaures Barium und Phosphorpeutachlorid in einem kleinen Fractionskolben gemischt und im Oelbade auf 70° C. erwärmt, dann wird so lange ein Strom trockener Kohlensäure durchgeleitet, bis alles bei der Reaction gebildete Phosphoroxychlorid übergegangen ist. Der Rückstand im Kolben, welcher aus Bariumchlorid und Orthocuminylchlorid besteht, wird mit Aether ausgeschüttelt und durch Verdunsten des Aethers das Cuminylchlorid erhalten.

Dasselbe bildet ein im Alkohol und Aether leicht lösliches, gelbes Oel, welches an der Luft und durch Wasser leicht zersetzt wird.

Amid der Orthocuminsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7 \\ CO(NH_2). \end{cases}$$

Dasselbe wird erhalten durch Einleiten von trockenem

Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids. Hierbei scheidet sich Chlorammonium aus, während das Orthocuminamid in Lösung bleibt, und durch Verdampfen des Aethers erhalten werden kann.

Es ist in Alkohol und Aether leicht, schwer in Wasser löslich. Durch Verdunsten der wässerig weingeistigen Lösung wird es in Form mikroskopisch kleiner nadelförmiger Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 124° C. (uncorr.) liegt.

Oxydation der Cumol-β-Sulfonsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

In der Cumol-β-Sulfonsäure steht die Sulfongruppe zur Isopropylgruppe entweder in der Ortho- oder in der Meta-Stellung: Die Para-Stellung ist ausgeschlossen, weil diese für die Cumol-α-Sulfonsäure nachgewiesen wurde.

Steht in der Cumol-β-Sulfonsäure die Sulfongruppe in der Meta-Stellung, so muss sich die Isopropylgruppe durch Oxydation mittelst Chromsäure leicht in die Carboxylgruppe überführen lassen, und zwar sind hierzu nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\SO_3H\end{cases} + 9O = C_6H_4\begin{cases}COOH\\SO_3H\end{cases} + 2CO_2 + 3H_2O$$

auf ein Molekül cumol-β-sulfonsaures Kalium 3 Moleküle Kaliumbichromat erforderlich.

Diesem Verhältniss entsprechend wurden 5 gr. cumol-β-sulfonsaures Kalium, 18,6 gr. Kaliumbichromat und 25 gr. Schwefelsäure, welche zuvor mit 50 gr. Wasser verdünnt

waren, in einen Kolben gegeben und so lange erhitzt, bis die gelbe Farbe in grün übergegangen, bis also die Chromsäure vollständig reducirt war. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Kaliumcarbonat das Chromoxyd ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockene eingedampft und das bei 110° C. getrocknete Krystallpulver mit 95%igem Alkohol so lange ausgekocht, bis der Rückstand keine organische Substanz mehr enthielt. Von den vereinigten alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand bei 110° C. getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die so erhaltene vom Kaliumsulfat befreite Lösung des event. gebildeten metasulfobenzoësauren Kaliums wurde zur Trockene eingedampft und das Kalium bestimmt.

Analyse:

0,674 gr. des bei 115° C. getrockneten Salzes gaben 0,249 gr. K_2SO_4 = 0,1116 gr. K = 16,55% K.

Dieser Kaliumgehalt entspricht aber nicht dem sulfobenzoësauren Kalium, denn dieses enthält 28,15% Kalium, sondern dem Kaliumsalz der unveränderten Cumolsulfonsäure, welches 16,38% Kalium enthält.

Die Oxydation war also in der Weise vor sich gegangen, dass nicht die Isopropylgruppe allein, sondern gleich der ganze Kohlenstoffgehalt eines Theiles der Säure verbrannt wurde, während der andere Theil der Säure sich der Oxydation vollständig entzogen hatte. Dabei muss dann natürlich Schwefelsäure entstehen, die leider hier nicht nachgewiesen werden konnte.

Es spricht diese Oxydation dafür, dass nicht die Metaverbindung, sondern die Orthoverbindung vorliegt. Ist dies der Fall, so muss nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Kaliumbichromat und Schwefelsäure die Cumol-β-Sulfonsäure vollständig verbrannt werden. Um dies zu

entscheiden, wurde in einem folgenden Versuch die bei der Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure gebildete Kohlensäure quantitativ bestimmt.

Quantitative Bestimmung der bei der Oxydation von cumol-β-sulfonsaurem Barium mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure gebildeten Kohlensäure.

Zur Oxydation wird cumol-β-sulfonsaures Barium mit der zwölffachen Menge Kaliumbichromat in einen Kolben gegeben und in wenig Wasser gelöst. Der Kolben ist mit einem Rückflusskühler verbunden und ein dünnes Glasrohr führt bis auf den Boden des Kolbens, während das andere Ende dieses Rohres in Verbindung mit zwei Flaschen steht, von denen die eine Kaliumhydratlösung, die andere trockenes Kaliumhydrat enthält. Dem Rückflusskühler ist ein Scheidetrichter aufgesetzt, der die zur Zersetzung des chromsauren Kalis erforderliche Menge Schwefelsäure enthält; ein zweites Rohr führt die bei der Oxydation entwickelte Kohlensäure durch ein 75 cm langes Chlorcalciumrohr in den Geissler'schen Kali-Apparat, welcher wiederum mit einem Schwefelsäure-Perlenrohr und durch dieses endlich mit einer Saugflasche verbunden ist.

Nachdem der Apparat in dieser Weise hergerichtet ist, wird zunächst zur Entfernung der kohlensäurehaltigen Luft eine viertel Stunde lang Luft, welche in den vorgelegten Flaschen vollständig von Kohlensäure befreit ist, durchgeleitet. Dann erst wird der gewogene Kali-Apparat vorgelegt und von Zeit zu Zeit tropfenweise Schwefelsäure in den Kolben gegeben, während die Flüssig-

keit im Kolben zum schwachen Sieden erhitzt wird. Während der ganzen Dauer der Operation wird ein schwacher Luftstrom durchgesogen: In dem Chlorcalciumrohr wird die durchgesaugte Luft von jeder Feuchtigkeit befreit, und die so getrocknete Luft führt die gebildete Kohlensäure in den Kaliapparat.

Nachdem die Kohlensäureentwickelung beendet, was nach $1^1/_2$ — 2 stündigem Erhitzen der Fall ist, wird noch circa $^1/_4$ Stunde Luft durchgeleitet und schliesslich der Kali-Apparat gewogen.

In obiger Weise wurden zunächst 0.349 gr. wasserfreies cumol-β-sulfonsaures Barium oxydirt und 0,499 gr. Kohlensäure erhalten. Diese Kohlensäure entspricht 0,1361 gr. Kohlenstoff = 39 % der angewandten Substanz.

Bei einer zweiten Oxydation gaben 0,622 gr. wasserfreies cumol-β-sulfonsaures Barium 0,9055 gr. Kohlensäure, welche 0,247 gr. Kohlenstoff = 39,71 % C der angewandten Substanz entsprechen.

Nach der Formel $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$ wird für

I. 0,349 gr. Substanz

	berechnet:	Gefunden sind:
CO_2:	0,5160 gr.	0,4990 gr.
C:	0,1409 gr.	0,1316 gr.
C:	40,37 %	39,00 %

II. 0,622 gr. Substanz

	berechnet:	Gefunden sind:
CO_2:	0,9270 gr.	0,9055 gr.
C:	0,2511 gr.	0,2470 gr.
C:	40,37 %	39,71 %.

Es hat demnach bei der Oxydation von cumol-β-sulfonsaurem Barium mit Kaliumbichromat und Schwefel-

säure eine vollständige Verbrennung der Substanz stattgefunden.

Da nun nach den Erfahrungen, welche zuerst Hall und Remsen[1]) bei der Oxydation von Orthotoluolsulfonsäure mit Chromsäuremischung gemacht haben, die Orthosäuren durch dieses Oxydationsmittel entweder gar nicht angegriffen werden, oder aber eine vollständige Verbrennung erleiden, in vorliegendem Falle die Säure aber vollständig verbrannt wurde, so führt dies zu dem Schluss, dass in der Cumol-β-Sulfonsäure die Sulfongruppe zur Isopropylgruppe in der Ortho-Stellung steht.

Oxydation der β-Isopropylbenzoësäure mittelst Chromsäure.

Um die Stellung der Carboxylgruppe zur Isopropylgruppe in der β-Isopropylbenzoësäure direct nachzuweisen, versuchte ich zunächst, dieselbe mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu oxydiren: Die Chromsäuremischung blieb jedoch, auch nach längerem Erhitzen, ohne Einwirkung auf die Säure.

Dann löste ich 0,5 gr. Isopropylbenzoësäure in Eisessig und fügte allmälig in Eisessig gelöste Chromsäure hinzu: Die Oxydation ging nun ziemlich schnell vor sich. Nachdem auch nach längerem Erhitzen keine Reduction der Chromsäure mehr stattfand, wurde die überschüssige Chromsäure durch einige Tropfen Alkohol reducirt und die freie Essigsäure auf dem Dampfbade zum grössten Theil entfernt. Der Rückstand wurde

[1]) Berl. Ber. X. 1089.

mit Wasser aufgenommen und durch kohlensaures Natrium das Chromoxyd gefällt. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es entstand kein Niederschlag und auch durch Ausschütteln mit Aether konnte keine organische Säure erhalten werden. Die Isopropylbenzoësäure war demnach vollständig verbrannt worden.

Es steht also in der durch Schmelzen aus cumol-β-sulfonsaurem Barium mit ameisensaurem Natrium erhaltenen β-Isopropylbenzoësäure die Carboxylgruppe zur Isopropylgruppe in der Ortho-Stellung, was unten noch durch weitere Versuche direct bewiesen werden wird.

Nach den Untersuchungen von Rich. Meyer[1]) sollen die Alkylreste, welche ein tertiäres Wasserstoffatom enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein Sauerstoffatom aufnehmen, indem dasselbe mit dem erwähnten Wasserstoffatom die Hydroxylgruppe bildet.

Bei späteren Versuchen[2]) beobachtete Rich. Meyer, dass auch die Paranormalcymolsulfonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung dieselbe Oxysäure gab, wie die Paraisocymolsulfonsäure. Er schloss hieraus, dass nicht nur solche Alkylgruppen, die ein an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom liegendes Wasserstoffatom enthalten, durch directe Oxydation hydroxylirt werden, sondern auch die normalen Alkyle, indem die letzteren dabei in Isoverbindungen übergehen.

Hiernach war zu erwarten, dass bei der Oxydation der Orthocuminsäure sowohl, wie der Cumol-o-Sulfonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Orthooxyisopropylbenzolsäure resp. Orthooxyisopropylbenzolsulfonsäure entstehen würde, zumal R. Meyer[3]) gerade aus den entsprechenden Paraverbindungen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Oxysäuren erhalten hat.

Nach den von mir angestellten Untersuchungen scheint jedoch in der Orthocuminsäure, sowie in der

[1]) Annal. d. Chem. 219. 234.
[2]) Berl. Ber. XIV. 1135.
[3]) Berl. Ber. XI. 1283.

Cumol-o-Sulfonsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Isopropylgruppe gleich bis zur Carboxylgruppe oxydirt zu werden.[1])

Oxydation der Orthocuminsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zur Oxydation wurden 0,5 gr. Orthocuminsäure in 10 cbcm. Natronlauge (spec. Gew. 1,25) gelöst und allmälig 20 cbcm. 4%ige Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Als nach Zusatz von 20 cbcm. noch immer Oxydation stattfand, wurde, da der Theorie nach nur 8 cbcm. Kaliumpermanganatlösung erforderlich sind, die Oxydation unterbrochen. Die von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Dampfbade eingeengt, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene Säure wurde in das Bariumsalz übergeführt und in letzterem das Barium als Bariumsulfat bestimmt.

Analyse:

0,3675 gr. des bei 115° C. getrockneten Bariumsalzes gaben 0,2105 gr. $BaSO_4$ = 0,1184 gr. Ba = 32% Ba.

[1]) Auch Rich. Meyer (Annal. d. Chem. 219. 295) fand bei der Oxydation von Normalpropylbenzolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, dass dieselbe keine Oxyisopropylbenzolsulfonsäure bildet. R. Meyer giebt aber nicht an, welche Propylbenzolsulfonsäure er der Oxydation unterwarf. Da nun von Paternó und Spica (Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1877. 374) nachgewiesen ist, dass beim Sulfoniren des normalen Propylbenzols zwei isomere Sulfonsäuren entstehen, so hat Rich. Meyer möglicherweise eine Orthosäure unter Händen gehabt, und ist vielleicht hierauf das Ausbleiben der Reaction zurückzuführen.

Das Bariumsalz der aus der beschriebenen Oxydation resultirenden Säure enthält also 32,22 % Barium. Das oxyisopropylbenzoësaure Barium würde aber nur 27,67 % Barium verlangen, und somit kann dieses Salz nicht vorliegen.

Der gefundene Gehalt an Barium wird nun wahrscheinlich seine Erklärung darin finden, dass bei der Oxydation ein Theil der Orthocuminsäure zu Phtalsäure oxydirt wird, während sich ein anderer Theil der Oxydation entzieht. 20 cbcm. oder 0,8 gr. Kaliumpermanganat würden nämlich hinreichen, um 0,138 gr. Orthocuminsäure zu Phtalsäure zu oxydiren. Hat die Reaction in dieser Weise stattgefunden, so würden 0,362 gr. Orthocuminsäure unangegriffen geblieben sein, während 0,183 gr. Säure zu Phtalsäure oxydirt worden wären. 0,138 gr. Phtalsäure entsprechen 0,252 gr. phtalsaurem Barium und 0,362 gr. Orthocuminsäure 0,514 gr. orthocuminsaurem Barium. Hiernach müsste, wenn die Oxydation genau quantitativ verlaufen, aber auch keine Orthocuminsäure vollständig verbrannt worden wäre, das erhaltene Bariumsalz 34,8 % Barium enthalten, wogegen nur 32,22 % Barium gefunden wurden.

Findet bei der Oxydation der Orthocuminsäure eine vollständige Oxydation der Seitenkette statt, so muss, nach Zugabe einer hinreichenden Menge Kaliumpermanganat, die entsprechende Phtalsäure erhalten werden.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden 0,5 gr. Orthocuminsäure in 15 cbcm. Natronlauge gelöst, die Lösung erwärmt und in kleinen Portionen 4 %ige Kaliumpermanganatlösung hinzugegeben. Als nach Zugabe von 120 cbcm. keine Entfärbung mehr eintrat (theoretisch sind zur Oxydation 75 cbcm. erforderlich), wurde das überschüssige Kaliumpermanganat mit einigen Tropfen Alkohol zersetzt. Dann wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Die aus der ätherischen Lösung durch Eindampfen erhaltene Säure war in heissem Wasser löslich und wurde aus der wässerigen Lösung krystallinisch erhalten. Sie begann bei 213° C. zu schmelzen. Nach dem Sublimiren lag der Schmelzpunkt des Sublimats bei 128° C. Es hatte sich demnach Orthophtalsäure gebildet.

Es wird also nicht, wie es für die Oxydation der Cuminsäure mittelst Kaliumpermanganat nachgewiesen ist,[1]) die Isopropylgruppe in die Oxyisopropylgruppe übergeführt, sondern die Isopropylgruppe wird zur Carboxylgruppe oxydirt.[2])

Oxydation der Cumol-o-Sulfonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zur Oxydation wurden 8 gr. cumol-o-sulfonsaures Kalium in 25 gr. Wasser gelöst, 5 gr. aus Alkohol gereinigtes Kaliumhydrat hinzugegeben und nach und nach 4%ige Kaliumpermanganatlösung eingetragen. Obgleich nach Zusatz von 200 cbcm. noch immer Entfärbung eintrat, wurde die Reaction unterbrochen, vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und zur Trockene eingedampft. Da das event. gebildete oxyisopropylbenzolsulfonsaure Kalium voraussichtlich löslich, das Kaliumsulfat aber unlöslich in Alkohol ist, wurde zur Trennung vom Kaliumsulfat das

---

[1]) Richard Meyer, Berl. Ber. XI. 1283.

[2]) Dieselbe Beobachtung machte ich, wie der folgende Versuch zeigen wird, bei der Oxydation der Cumol-o-Sulfonsäure mit Kaliumpermanganat.

bei 110° C. getrocknete Salzpulver so lange mit Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand keine organische Substanz mehr enthielt. Von den vereinigten alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol durch Destillation wiedergewonnen, der Rückstand abermals bei 110° C. getrocknet und dieser mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die so erhaltene alkoholische Lösung wurde zur Trockene eingedampft und in dem erhaltenen Kaliumsalz das Kalium bestimmt.

Analyse:

0,6170 gr. des bei 115° C. getrockneten Kaliumsalzes gaben 0,2650 gr. K_2SO_4 = 0,1188 gr. K
= 19,2% K.

Das Kaliumsalz der bei der beschriebenen Oxydation erhaltenen Säure enthält also 19,2% Kalium. Einem oxyisopropylbenzolsulfonsauren Kalium entspricht jedoch nur ein Kaliumgehalt von 15,35%, und so ist auch in diesem Falle in einem Theil der Sulfonsäure die Isopropylgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt worden.

200 cbcm. 4%iges Kaliumpermanganat reichen hin, um 2,8 gr. cumol-o-sulfonsaures Kalium zu sulfobenzoësaurem Kalium zu oxydiren, also den dritten Theil des angewandten Kaliumsalzes.

Da nun das cumolsulfonsaure Kalium 16,3% K, das sulfobenzoësaure Kalium 28,05% K enthält, so wird das bei der Oxydation erhaltene Kaliumsalz mit 19,2% wohl aus einem Gemisch von beiden bestehen.

Bei einem zweiten Versuche wurden 8 gr. cumol-o-sulfonsaures Kalium, 10 gr. aus Alkohol gereinigtes Kaliumhydrat in 50 gr. Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und allmälig Kaliumpermanganatlösung (4%ig) hinzugegeben. Als nach Zugabe von ca. 1000 cbcm. Kaliumpermanganatlösung keine Entfärbung mehr eintrat, wurde das überschüssige Kaliumpermanganat mit Alkohol

reducirt, die Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, genau mit Schwefelsäure gesättigt, zur Trockene eingedampft, und durch wiederholtes Ausziehen und Umkrystallisiren aus Alkohol das organische Kaliumsalz vom schwefelsauren Kalium getrennt.

Die Analyse des so gereinigten Kaliumsalzes führte nun zu folgendem Ergebniss:

Analyse:

0,396 gr. des bei 115° C. getrockneten Kaliumsalzes gaben 0,245 gr. K_2SO_4 = 0,1098 gr. K = 27,72 % K.

Für sulfobenzoësaures Kalium berechnet sich der Kaliumgehalt zu 28,05 %: — gefunden 27,72 %.

Es ist also bei der Oxydation der Cumol-o-Sulfonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Oxydation nicht bei der Bildung von Orthooxyisopropylbenzolsulfonsäure stehen geblieben, sondern es ist gleich die Oxydation des Isopropylrestes bis zur Carboxylgruppe gegangen und damit ist Sulfobenzoësäure gebildet. Zugleich wurde ein Theil der Cumolsulfonsäure noch weiter oxydirt.

Bei einer späteren Oxydation, die in der Wärme ausgeführt wurde, liess sich nur noch Oxalsäure und Schwefelsäure nachweisen. Es hatte also in diesem Falle eine Spaltung des Benzolkerns stattgefunden.

Nach diesen Untersuchungen scheint demnach eine Oxydation zu Oxysäuren nicht stattzufinden, wenn der Isopropylrest zu der Sulfongruppe in der Orthostellung steht.

Wie die vorstehenden Untersuchungen zeigen, kommt in den, beim Sulfoniren des Cumols erhaltenen, Sulfonsäuren der Sulfongruppe in der sogenannten Cumol-α-Sulfonsäure die Parastellung, in der Cumol-β-Sulfonsäure die Orthostellung zu.

Ausser den physikalischen Verschiedenheiten dieser beiden Säuren und ihrer Salze zeigen sie auch wesentliche, interessante Abweichungen in ihrem chemischen Verhalten.

So wird die Cumol-p-Sulfonsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu p-Oxyisopropylbenzoësäure oxydirt, während aus der Cumol-o-Sulfonsäure unter denselben Oxydationsbedingungen Orthosulfobenzoësäure entsteht.

Dieselbe Verschiedenheit zeigt auch die durch Schmelzen mit ameisensaurem Natrium aus der Cumol-o-Sulfonsäure erhaltene Orthocuminsäure gegenüber der gewöhnlichen Cuminsäure. Auch diese wird nicht, wie nach dem Verhalten der Paracuminsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu erwarten war, zu Orthooxyisopropylbenzoësäure oxydirt, sondern es wird unter Bildung von Phtalsäure in derselben gleich die ganze Isopropylgruppe oxydirt.

Gerade dies abweichende Verhalten der Isopropylgruppe beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erleichterte den Stellungsnachweis: Denn hierdurch wurden Verbindungen erhalten, in denen die Stellung der Substituenten bekannt ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im August 1886.

August Schulte im Hofe.